

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 40 30 699 C 1

⑮ Int. Cl. 5:
G 01 N 21/03
G 01 N 21/35
G 01 J 3/02

DE 40 30 699 C 1

- ⑯ Aktenzeichen: P 40 30 699.2-52
 ⑯ Anmeldetag: 28. 9. 90
 ⑯ Offenlegungstag: —
 ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 10. 10. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:

Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, 7512
Rheinstetten, DE

⑧ Vertreter:

Kohler, R., Dipl.-Phys.; Rüdel, D., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

⑦ Erfinder:

Gast, Jürgen, Dipl.-Phys., 7512 Rheinstetten, DE;
Simon, Arno, Dipl.-Phys. Dr., 7500 Karlsruhe, DE;
Reh, Eckhard, Dr., 8125 Hüglfing, DE

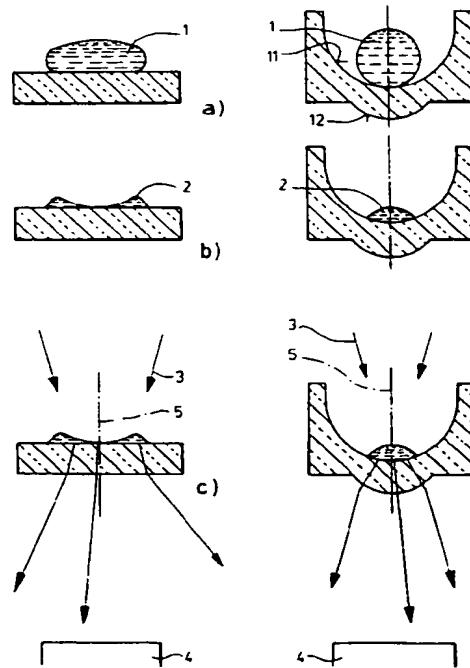
⑨ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 22 55 471
DE 33 43 149 A1
US 47 38 534
US 34 32 275

US-Book of Abstracts der Pittsburgh Conference
vom 06.03.1989 bis 10.03.1989 in Atlanta, USA,
Artikel 459 von A.M. Haefner et al.;

⑩ Probenträger für optische Spektrometer

⑪ Ein Probenträger zum Aufbringen einer Probensubstanz für Transmissions-Messungen mit optischer Strahlung in einem Spektrometer, insbesondere einem FTIR-Spektrometer, der zumindest teilweise aus einem Material aufgebaut ist, das in einem interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung transparent ist und einen Brechungsindex größer als 1 aufweist, ist als Sammellinse mit einer konkaven Fläche (11) und einer konvexen Fläche (12) ausgebildet. Zur Aufnahme eines Absorptions-Spektrums von einer pulverförmigen und/oder in einer Flüssigkeit gelösten oder suspendierten Probensubstanz wird die Probensubstanz vor der Messung auf die konkave Fläche (11) des Probenträgers aufgebracht, wo sie aufgrund der Wölbung im Gegensatz zu einer ebenen Oberfläche auf einem flächenmäßig wesentlich kleineren Oberflächenbereich konzentriert ist. Die Ausbildung des Probenträgers als Sammellinse erhöht die Ausbeute der die Probensubstanz durchsetzenden Strahlung am Detektor der Spektrometeranordnung.



DE 40 30 699 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Probenträger zum Aufbringen einer Probensubstanz für Transmissionsmessungen mit optischer Strahlung in einem Spektrometer, insbesondere einem Infrarot-Spektrometer, der zumindest teilweise aus einem Material aufgebaut ist, das in einem interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung transparent ist und einen Brechungsin-
dex größer als 1 aufweist.

Ein solcher Probenträger ist beispielsweise aus dem Artikel 459 von A.M.Haefner et al. im Book of Abstracts der Pittsburgh Conference vom 6.3.1989 bis 10.3.1989 in Atlanta, USA, bekannt. Der bekannte Probenträger besteht aus einer transparenten, ungefähr planparallelen Platte, auf die eine zunächst in einem Lösungsmittel gelöste Probensubstanz, die beispielsweise einem Chromatographen entnommen ist, in Form eines Tropfens aufgebracht wird. Anschließend läßt man das Lösungsmittel verdampfen oder verdunsten, so daß auf dem Probenträger eine pulverförmige Schicht der Probensubstanz zurückbleibt, die in diffuser Transmission untersucht wird. Ein Nachteil der bekannten Verfahrensweise besteht darin, daß das Lösungsmittel beim Aufbringen des Tropfens auf den ebenen Probenträger auf der Oberfläche des Probenträgers verläuft und nach dem Verdunsten oder Verdampfen des Lösungsmittels die Probensubstanz über eine relativ große Fläche verteilt ist, wobei zudem die Tendenz besteht, daß sich die Probensubstanz vorwiegend am Rand der aufgebrachten Flüssigkeit konzentriert und dort mit wesentlich höherer Dichte ausfällt als in der Mitte des aufgebrachten Tropfens. Insbesondere, wenn beim Aufbringen des Tropfens auf den Probenträger die planparallelen Flächen nicht genau waagerecht gehalten werden, kann die Flüssigkeit mit der Probensubstanz über die Oberfläche des Probenträgers verlaufen und sich über eine noch größere Fläche verteilen. Außerdem geht bei der anschließenden Transmissionsmessung sehr viel Licht dadurch verloren, daß es nach dem Durchgang durch die Probensubstanz enthaltende Fläche in große Winkel von der optischen Achse des Strahlenganges weg emittiert wird.

Aus dem Artikel 249 von K. H. Shafer et al. im Book of Abstracts der Pittsburgh Conference in Atlantic City, USA, vom 10.03.1986 bis 14.03.1986 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Probensubstanz auf ein Infrarot-transparentes Pulver, beispielsweise KCl, Diamant oder Glas, aufgebracht wird, das sich in becherförmigen Vertiefungen eines Aluminium-Streifens befindet. Anschließend wird ein Spektrum der Probensubstanz in diffuser Reflexion aufgenommen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die Reflexionsmessung vom Aufbau her aufwendiger, weniger empfindlich und auch weniger reproduzierbar als eine Transmissionsmessung ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Probenträger der eingangs genannten Art vorzu stellen, der es ermöglicht, die Probensubstanz auf eine möglichst geringen Fläche zu konzentrieren und eine möglichst große Intensität des durch die Probensubstanz gestrahlten Lichtes zur Aufnahme eines möglichst intensiven Spektrums um die optische Achse des Spektrometers zu bündeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Probenträger als Sammellinse mit einer konkaven Fläche und einer convexen Fläche ausgebildet ist. Der Probenträger wird bei der Aufnahme eines Transmissionsspektrums so positioniert, daß die stärker ge-

krümmte konvexe Fläche in Richtung auf den Detektor zeigt, während in der weniger stark gekrümmten konkaven Fläche des Probenträgers die Probensubstanz eingebracht wird. Dabei konzentriert sich die Probensubstanz an der tiefsten Stelle der konkaven Fläche, so daß eine wesentliche höhere Dichte der Probensubstanz auf einer wesentlich geringeren Fläche verteilt ist, als dies bei den herkömmlichen ebenen Probenträgern der Fall ist. Beim Durchstrahlen des Probenträgers wird das von der Probensubstanz ausgehende Licht durch die fokussierende Eigenschaft der Sammellinse in Richtung auf die optische Achse der Anordnung hin gebrochen. Dadurch erreicht mehr Licht von der Probe den Detektor, als dies bei einem ebenen Fenster der Fall wäre. Die Krümmung der konkaven Fläche bewirkt also zunächst während des Einbringens und eventuellen Verdampfens oder Verdunstens eine Konzentration der Probensubstanz und in Zusammenwirkung mit der stärker gekrümmten konvexen Fläche eine teilweise Fokussierung des von der Probensubstanz ausgehenden Lichtes in Richtung auf den Detektor der Spektrometeranordnung.

Bei einem herkömmlichen optischen Spektrometer erfolgt eine Abbildung auf eine spaltförmige Apertur. Um den erfindungsgemäßen Probenträger an die spaltförmige Abbildungsgeometrie anzupassen, ist der Probenträger bei einer Ausführungsform der Erfindung als Zylinderlinse ausgebildet. Die konkave Fläche ist in diesem Fall vorzugsweise eine zylindrisch gekrümmte Rinne. Damit wird bereits eine Verbesserung der Lichtausbeute gegenüber einem ebenen Probenträger erreicht, allerdings wird lediglich ein Konvergieren des Lichtes in Einstrahlungsrichtung, also senkrecht zur Zylinderachse bewirkt. In Richtung der Zylinderachse gesehen kann ein divergierender Anteil des eingestrahlten Lichtes nicht auf die zur Zylinderachse ungefähr senkrechte optische Achse zurückgebrochen werden. Damit können die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Probenträgers lediglich in einer Dimension ausgenutzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Probenträger als um die optische Achse rotationsymmetrische Linse ausgebildet. Dadurch erfolgt eine Konzentration des durch den Probenträger hindurchtretenden Lichts auf einen Punkt hin.

Dieser Punkt muß nicht unbedingt mit dem Brennpunkt der Sammellinse übereinstimmen, sollte ihm aber in der Praxis möglichst nahekommen, so daß das durch den Probenträger hindurch tretende Licht wenn schon nicht parallel so doch zumindest weniger divergent als bei einem ebenen Fenster austritt. Diese Ausführungsform der Erfindung erlaubt eine optimale Anpassung an einen Spektrometer-Typ mit kreisrunder Apertur und erlaubt eine größtmögliche Konzentration des einfallsenden Lichtes auf die Probensubstanz. Dadurch, daß beim erfindungsgemäßen Probenträger die Probensubstanz auf der konkaven Fläche bereits in flächenmäßig bedeutend konzentrierter Form vorliegt als im Falle eines ebenen Probenträgers, kann das auf die Probe eingestrahlte Licht nahezu punktförmig fokussiert werden.

Besonders vorteilhaft wirkt sich dies bei einem Fourier-Transform-Spektrometer aus, bei dem die optische Abbildung auf eine Kreisfläche erfolgt. Aufgrund der im Realfall immer noch flächenhaft ausgedehnten Probensubstanz wird durch die Rotationssymmetrie des Probenträgers eine bessere Durchleuchtung der im allgemeinen in sehr geringer Konzentration vorhandenen

Probensubstanz und damit eine wesentliche Signalverbesserung erreicht. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Probenträger aus Lösungsmittel-resistenten Materialien aufgebaut. Vorteilhaft ist der Probenträger zumindest teilweise aus ZnSe aufgebaut, die bei einem Brechungsindex von 2,3 noch ein genügend starkes Konvergieren des aus dem Probenträger austretenden Lichtstrahles in Richtung auf die optische Achse bewirken, während die Reflexionsverluste nur etwa bei 30% liegen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die konkave Fläche und die konvexe Fläche des Probenträgers poliert. Derartig blankpolierte Oberflächen lassen sich besonders gut reinigen und tragen als optisch wohldefinierte Flächen zur Vermeidung von Streuverlusten bei.

Bei einer anderen Ausführungsform weist die konkavie Fläche des Probenträgers eine Rauigkeit von etwa einer Größenordnung unterhalb der Wellenlänge der optischen Strahlung auf. Die bei dieser Rauigkeit aus der Oberfläche herausragenden Partikel wirken als Kondensationskeime zum Auskondensieren einer zunächst in Lösung oder Emulsion vorliegenden Probensubstanz auf der konkaven Fläche des Probenträgers. Außerdem werden insbesondere bei Rauigkeiten, die unter der verwendeten Wellenlänge der optischen Strahlung liegen, Reflexverluste vermieden.

Bei einer Weiterbildung des rotationssymmetrischen Probenträgers geht die konvexe Fläche in eine konische Fläche über. Eine solche Kegel-Mantelfläche ist besonders leicht herstellbar.

Bei einer anderen Weiterbildung geht die konvexe Fläche in eine ebene, insbesondere eine Zylinderdeckfläche über. Bei der Montage des Probenträgers in eine dafür vorgesehene Haltevorrichtung im Spektrometer wird durch die ebene Fläche ein präzises Aufsitzen des Probenträgers und eine exakte Justage bezüglich der optischen Achse des Spektrometers erreicht.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums von einer pulverförmigen und/oder in einer Flüssigkeit gelösten oder suspendierten Probensubstanz durch Transmissionsmessung mit optischer Strahlung in einem Spektrometer mit einem optischen Detektor, insbesondere einem Infrarot-Spektrometer, bei welchem Verfahren die Probensubstanz vor der Messung auf eine Oberfläche eines im interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung zumindest teilweise transparenten Probenträgers aufgebracht und der Probenträger sodann derart in den Strahlengang des Spektrometers eingeführt wird, daß die die Probensubstanz tragende Oberfläche des Probenträgers im wesentlichen senkrecht zum Strahlengang und dem Detektor abgewandt positioniert ist.

Die erfindungsgemäße Aufgabe einer Konzentration der Probensubstanz auf eine möglichst geringe Fläche des Probenträgers und der Erzielung einer möglichst hohen Intensität des durch die Probensubstanz gestrahlten Lichtes auf der optischen Achse des Spektrometers wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Probensubstanz auf die konkave Fläche eines Probenträgers der oben beschriebenen Art aufgebracht wird.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verläuft der Strahlengang des Spektrometers zumindest abschnittsweise vertikal von oben nach unten und der Probenträger wird zur Messung mit nach oben gerichteter konkaver Fläche in einen vertikalen Abschnitt des Strahlenganges

eingeführt. Damit wird erreicht, daß die Probensubstanz auf dem Probenträger wie in einer Schale in das Spektrometer eingebracht wird und nicht verschüttet werden kann. Diese Methode eignet sich sowohl für den

5 Umgang mit pulverförmigen als auch flüssigen Proben.

Bei einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Probensubstanz in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert vorliegt, wird die Flüssigkeit vor Einführen des Probenträgers in den Strahlengang des 10 Spektrometers vollständig verdampft oder verdunstet. In diesem Falle ist eine horizontale Halterung des Probenträgers im Spektrometer nicht mehr notwendig, da die Probensubstanz auf der konkaven Fläche des Probenträgers aufgetrocknet ist und sich in der Regel auch bei einem Verkippen des Probenträgers nicht mehr selbständig von der Oberfläche löst. Daher kann in diesem Falle der Abschnitt des Strahlenganges, in dem der Probenträger zur Messung angebracht wird, auch horizontal verlaufen, was oftmals eine einfachere optische 15 Justierung der Apparatur erlaubt.

Bei einer anderen Variante des Verfahrens wird die Flüssigkeit vor Einführen des Probenträgers in den Strahlengang nur teilweise verdampft oder verdunstet. Dadurch kann die Wärmeverlastung in einer eventuell thermisch instabilen Probensubstanz, insbesondere 20 beim Verdampfen der Lösungsmittelflüssigkeit herabgesetzt und die Zeit vom Einbringen der gelösten oder suspendierten Probe bis zur Messung verkürzt werden.

Bei einer bevorzugten Weiterbildung des Verfahrens 25 ist der Brechungsindex der Flüssigkeit dem Brechungsindex der Probe nach Art eines Immersionssystems angepaßt.

Bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahrens ist die die Probensubstanz enthaltende Flüssigkeit ein niedrig siedendes, leicht verdunstendes Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohol, Aceton, etc..

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst ein erstes Absorptionspektrum mit dem Probenträger ohne Probensubstanz, 30 so dann ein zweites Absorptionspektrum mit auf dem Probenträger aufgebrachtem Probensubstanz aufgenommen und anschließend in einem Auswertungsschritt die Differenz von erstem und zweitem Absorptionspektrum gebildet.

Dabei wird insbesondere bei einer quantitativen Auswertung der Messung eine Steigerung der Nachweigrenze erreicht.

Bei einer weiteren Ausführungsform schließlich werden mehrere Probenträger gleichzeitig in einer Probenwechselvorrichtung, insbesondere in einem Probenrad im Spektrometer angeordnet und mehrere Absorptionspektrien von verschiedenen Probenträgern mit oder ohne Probensubstanz ohne zwischenzeitliches Auswechseln von Probenträgern aufgenommen. Damit können automatisch ganze Meßserien von unterschiedlichen Proben aufgenommen werden, wie es beispielsweise bei zum Zwecke der Qualitätskontrolle entnommenen Stichproben wünschenswert ist. Bei einem nicht automatischen Ablauf der Messungen können andererseits ohne Zeitverlust durch Ein- und Auswechseln von Probenträgern verschiedene Probensubstanzen in beliebiger Reihenfolge und Wiederholung vermessen werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele näher beschrieben und erläutert. Die der Beschreibung und der Zeichnung zu entnehmenden Merkmale können bei anderen Ausführungsformen der Erfindung einzeln für

sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination Anwendung finden. Es zeigen:

Fig. 1 schematische Schnittbilder von Probenträgern nach dem Stand der Technik (links) und gemäß der Erfindung (rechts) mit

- a) auf die Oberfläche des Probenträgers aufgebrachtem, die Probensubstanz enthaltenden Flüssigkeitstropfen;
- b) auf der Oberfläche des Probenträgers eingetrockneter Probensubstanz und
- c) von optischer Strahlung durchstrahlter Probensubstanz;

Fig. 2 Vertikalschnitte durch erfundungsgemäße Probenträger mit einer konvexen Fläche, die

- a) in eine konische Fläche und
- b) in eine Zylinderdeckfläche übergeht;

Fig. 3 zwei Absorptionsspektren von Anthracen mit einem erfundungsgemäßen Probenträger aus ZnSe (unten) und einem herkömmlichen Probenträger in KBr-Preßtechnik (oben) und

Fig. 4 Ein Absorptionsspektrum von Glycin mit einem erfundungsgemäßen ZnSe-Probenträger (punktiert) und einem Probenträger in KBr-Preßtechnik (durchgezogene Linie).

Ein in **Fig. 1** auf der linken Seite gezeigter Probenträger nach dem Stand der Technik besteht in der Regel aus einer planparallelen Platte, die in einem interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung in einem Spektrometer transparent ist. Zum Zwecke von Transmissions-Messungen wird eine Probensubstanz, die in der Regel in wässriger Lösung oder in einem sonstigen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert vorliegt, auf die Oberfläche der Probenträgerplatte aufgebracht (**Fig. 1a**). Anschließend wird die Flüssigkeit, wie in **Fig. 1b** gezeigt, verdampft oder verdunstet, so daß die getrocknete Probensubstanz 2 als pulvelförmiger Festkörper auf der Oberfläche des Probenträgers zurückbleibt. Nachteilig ist dabei, daß nach dem Trocknen die Probensubstanz auf der ebenen Platte über eine ziemlich große Fläche verteilt vorliegt und bevorzugt um den Rand des ehemaligen Tropfens 1 konzentriert auskondensiert ist. Nach Einbau in das Spektrometer und anschließendem Durchstrahlen der in **Fig. 1c** durch Pfeile angedeuteten optischen Strahlung 3 geht durch die ungünstige Verteilung der Probensubstanz auf der ebenen Oberfläche eines herkömmlichen Probenträger relativ viel Licht für die Absorptionsmessung verloren. Zudem entstehen zusätzliche Verluste dadurch, daß das aus dem herkömmlichen planparallelen Probenträger austretende Licht von der optischen Achse 5 der Anordnung größtenteils weggebrochen wird und deshalb den Detektor 4 nicht erreicht.

Auf der rechten Seite von **Fig. 1** ist demgegenüber verdeutlicht, wie bei einem erfundungsgemäßen Probenträger in einer konkaven Fläche 11 der Tropfen 1 sich bereits kugeliger und konzentrierter ausbildet (**Fig. 1a**) und nach Verdampfen der Flüssigkeit die zurückbleibende getrocknete Probensubstanz 2 in räumlich und flächenmäßig konzentrierter Form auf der konkaven Fläche 11 vorliegt.

Die Ausgestaltung des erfundungsgemäßen Probenträgers mit einer weiteren, konvexen Fläche 12, die einen geringeren Krümmungsradius aufweist als die konvexe Fläche 11, bewirkt, daß der ebenfalls aus einem im

interessierenden Wellenlängenbereich transparenten Material hergestellte erfundungsgemäße Probenthalter beim Durchstrahlen mit optischer Strahlung 3 von der Probenseite her als das durchstrahlende Licht fokussierende Sammellinse wirkt. Das eingestrahlte Licht wird also nach dem Austritt aus dem erfundungsgemäßen Probenträger in Richtung auf die optische Achse 5 hingebrachen. Das aus dem Probenträger in Richtung auf den optischen Detektor 4 des Spektrometers austretende Licht wird dadurch, wenn schon nicht parallelisiert, so doch zumindest weniger divergent gemacht. Daher erreicht mehr Licht von der Probe den Detektor 4, als dies bei dem herkömmlichen ebenen Fenster der Fall wäre.

Da normale optische Spektrometer im allgemeinen auf einen Spalt hin abbilden, kann es günstig sein, den Probenträger als Zylinderlinse auszubilden. Im Falle der in **Fig. 1** und 2 gezeigten Querschnitte durch erfundungsgemäße Probenträger würde dann die Zylinderachse senkrecht zur Zeichenebene verlaufen. Die optische Achse 5 steht senkrecht auf der Zylinderachse. Eine solche Zylinderlinse ist in ihren Abbildungseigenschaften optimal an die spaltförmige Abbildung eines normalen optischen Spektrometers angepaßt, was zu einer Verbesserung der Lichtausbeute beiträgt. Allerdings kann eine Zylinderlinse lediglich eine Konvergenz der austretenden Strahlung um die Zylinderachse bewirken, so daß die konvergierenden Eigenschaften nur in einer Dimension ausgenutzt werden können. Anteile der optischen Strahlung 3, die in Richtung der Zylinderachse divergieren, können mit der Zylinderlinse nicht in Richtung auf die optische Achse 5 zurückgeführt werden.

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist der Probenträger als rotationssymmetrische Sammellinse ausgeführt. Dadurch wird eine optimale Anpassung an die Abbildungsgeometrie von Spektrometern mit runder Apertur, insbesondere Fourier-Transform (FT)-Spektrometer erreicht. Mit der in FT-Spektometern vorliegenden Abbildung auf eine Kreisfläche wird bei den im Normalfall flächenhaft ausgedehnten Proben eine bessere Durchleuchtung der im allgemeinen in äußerst geringer Menge vorliegenden Probensubstanz und damit eine entscheidende Signalverbesserung erreicht. Bei einer Reduzierung der Flächenausdehnung der Probensubstanz auf dem Probenträger kann auch der im allgemeinen rotationssymmetrisch einfallende Lichtstrahl im Idealfall auf einen Lichtpunkt auf dem Probenfleck reduziert werden.

Insbesondere bei der Verwendung des Probenträgers für Probensubstanzen, die zunächst in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert vorliegen, ist darauf zu achten, daß der Probenträger aus lösungsmittelresistenten Materialien aufgebaut ist.

Als Material für den Probenträger wird vorzugsweise ZnSe, insbesondere in Einkristallform vorgeschlagen, bei dem der Brechungsindex mit 2,3 deutlich über dem Wert 1 für Luft liegt und damit eine deutlich konvergierende Wirkung der Sammellinse erzielt wird, jedoch die Reflexionsverluste sich mit ca. 30% noch in einem tolerablen Rahmen halten. Bei der Verwendung von Silizium oder Germanium mit einem Brechungsindex von 3,6 bzw. 4,0 wird zwar eine besonders hohe Brechung des einfallenden Lichtes zur optischen Achse 5 hin erreicht, aber die Reflexionsverluste liegen wegen der hohen Brechungsindizes in diesem Falle bei über 50%.

ZnSe eignet sich als Material für den erfundungsgemäßen Probenträger auch deshalb sehr gut, weil es in einem Wellenlängenbereich von $15000 - 600 \text{ cm}^{-1}$

Transparenz aufweist, wasserunlöslich und gegenüber den meisten Stoffen chemisch inert ist.

Die konkave Fläche 11 des Probenträgers sowie die konvexe Fläche 12 können als leicht reinigbare blank polierten Oberflächen ausgeführt sein. Insbesondere die konkave Fläche 11 bietet der einfallenden optischen Strahlung 3 eine wohldefinierte optische Oberfläche, was erheblich zur Vermeidung von Streuverlusten beiträgt. Andererseits kann es auch günstig sein, wenn die konkave Fläche 11 eine Rauhigkeit von etwa einer Größenordnung unterhalb der Wellenlänge der optischen Strahlung 3. Dadurch werden einerseits Verluste durch Reflexion vermieden, andererseits dienen die aus der Oberflächen herausragenden Partikel als Kondensationskeime für das Auskondensieren der Probensubstanz beim Aufbringen eines Tropfens 1 auf die konkave Fläche 11.

Während bei dem in Fig. 1 illustrierten Verfahren die Probensubstanz zunächst in einem Flüssigkeitstropfen 1 gelöst oder suspendiert auf die konkave Fläche 11 des Probenträgers aufgebracht und erst nach dem vollständigen Verdampfen oder Verdunsten der Flüssigkeit in Form eines getrockneten pulverförmigen Festkörpers 2 vorliegt, läßt sich der erfundsgemäße Probenträger auch für die Messung von bereits anfänglich in Pulverform vorliegenden Probesubstanzen verwenden, da die konkav gekrümmte Fläche 11 das Pulver am seitlichen Abrutschen von der Probenfläche hindert. Dazu ist es allerdings erforderlich, daß der Probenträger mit dem Pulver zur Messung mit nach oben gerichteter konkaver Fläche 11 in einen vertikalen Abschnitt des Strahlenganges des Spektrometers eingeführt wird. Das Gleiche gilt auch für den Fall, daß die Flüssigkeit eines einer Probensubstanz enthaltenden Tropfens vor Einführen des Probenträgers in den Strahlengang des Spektrometers nur teilweise verdampft oder verdunstet wird. Auch dann ist ein Auslaufen der Flüssigkeit mit der darin enthaltenen konzentrierten Probensubstanz nur durch eine vertikale Anordnung des Probenträgers gewährleistet.

Ein solches nur teilweises Entfernen der Flüssigkeit ist beispielsweise dann sinnvoll, wenn der Brechungsindex der Flüssigkeit dem Brechungsindex der Probe nach Art eines Immersionssystems angepaßt ist. In jedem Fall ist es günstig, als Flüssigkeit ein niedrig siedendes, leicht verdunstendes Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohol, Aceton, etc. zu verwenden. Da zum Entfernen von großen Teilen der Flüssigkeit dem Tropfen 1 in diesem Fall keine hohe Wärmeleistung zugeführt werden muß, werden insbesondere thermisch instabile Probesubstanzen geschont.

Ein Nachteil des oben beschriebenen Immersionssystems ist die in der Regel starke Bandenbildung des Lösungsmittels im Spektrum, die die interessierenden Meßwerte von der Probensubstanz stört. Daher ist es bei der Immersionsmethode günstig, wenn die Flüssigkeit zu großen Teilen verdampft oder verdunstet wird, so daß die Probensubstanz in sehr hoher Konzentration vorliegt und das von der Probensubstanz herrührende Signal im Spektrum aus dem Lösungsmitteluntergrund deutlich herausragt.

Falls die aufgenommenen Spektren quantitativ ausgewertet werden sollen, empfiehlt sich zur Steigerung der Nachweisgrenze eine Subtraktion des Leerspektrums des Probenträgers. Dazu wird zunächst ein erstes Absorptionsspektrum mit dem Probenträger ohne Probensubstanz, so dann ein zweites Absorptionsspektrum mit auf dem Probenträger aufgebrachter Probensubstanz aufgenommen und anschließend die Differenz

zwischen den beiden Spektren gebildet.

In Fig. 2 sind zwei Beispiele für die Formgebung eines erfundsgemäßen Probenträgers im Vertikalschnitt gezeigt. Besonders leicht fertigbar ist der Probenträger 5 nach Fig. 2a, bei dem die konvexe Fläche 12 im Fall einer rotationssymmetrischen Ausbildung des Probenträgers in eine konische Fläche 13 übergeht. Im Falle einer Ausbildung als Zylinderlinse sind die Flächen 13 ebene Flächen und der Probenträger insgesamt rinniformig.

In Fig. 2b ist ein Probenträger gezeigt, bei dem die konvexe Fläche 12 im Fall einer rotationssymmetrischen Ausbildung in eine ebene Zylinderdeckfläche 14, im Falle einer Ausbildung des Probenträgers als Zylinderlinse in zwei rechteckige ebenen Flächen 14 übergeht. Diese Formgebung ermöglicht bei der Justage des Probenträgers im Spektrometer ein präzises Aufsitzen des Probenträgers auf der ebenen Fläche 14.

Ausführungsformen der in Fig. 2 gezeigten Probenträger wurden mit einem Außendurchmesser $D = 5 \text{ mm}$, einer Höhe $h = 3.5 \text{ mm}$, einem Krümmungsradius $R = 2 \text{ mm}$ der konkaven Fläche 11 und einem Krümmungsradius $r = 1.5 \text{ mm}$ der konvexen Fläche 12 hergestellt und für Messungen eingesetzt.

Für vergleichende Untersuchungen mit herkömmlichen Probenträgern aus dem Stand der Technik wurden Glycin und Anthracen als Modellsubstanzen ausgewählt. Glycin als stark polare Verbindung und Anthracen als stark unpolare Verbindung sollten einen großen Bereich an Substanzen repräsentieren. Die Fig. 3 und Fig. 4 zeigen dementsprechend IR-Spektren von Anthracen bzw. Glycin, die mit erfundsgemäßen Probenträgern aus ZnSe aufgenommen wurden im direkten Vergleich mit unter analogen Bedingungen aufgenommenen Spektren der jeweils selben Substanz mit Hilfe der etablierten KBr-Preßtechnik. Dabei wird einem KBr-Pulver ca. 1 Volumen-% pulverisiertes Probenmaterial untergemischt und die Mischung zur Aufnahme des Spektrums in Scheiben von 0.5 mm – 1.0 mm Dicke gepreßt. Ein wesentlicher Vorteil des erfundsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß dieser hohe Arbeitsaufwand, der mit der üblichen KBr-Preßtechnik verbunden ist, eingespart werden kann.

In Fig. 3 ist das normierte Anthracen-Spektrum mit KBr dem normierten Anthracen-Spektrum mit ZnSe gegenübergestellt. Für den unpolaren Aromaten Anthracen kann festgestellt werden, daß Bandenpositionen und Intensitätsverteilungen in beiden Spektren nahezu identisch sind. Unterschiede sind nur in den Bandenformen zu erkennen. Das Spektrum mit KBr ist geprägt von asymmetrischen Signalen mit vorgelagerten höherfrequenten negativen Bändern. Diese störende Erscheinung, auch als Christiansen-Effekt bekannt, ist im Spektrum mit ZnSe nicht zu finden.

In Fig. 4 ist ein Glycin-Spektrum mit KBr einem normierten Spektrum mit ZnSe gegenübergestellt. Hier lassen sich insbesondere deutlich steilere Strukturen des Spektrums mit dem erfundsgemäßen Probenträger erkennen, was zu einer besseren Trennung der charakteristischen Peaks und damit zu einer verbesserten Auflösung des Spektrums beiträgt. In dem Wellenzahlenbereich von $1400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ sind alle Bänder des Spektrums mit ZnSe im Mittel um ca. 4 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen hin verschoben. Sehr wahrscheinlich ist die Ursache für diese Differenzen zwischen den beiden Spektren in unterschiedlich starken Wechselwirkungen der polaren Aminosäure Glycin mit der jeweiligen Matrix des Probenträgermaterials zu suchen. Im Falle der

KBr-Preßtechnik treten zwischen Glycin und KBr infolge der sehr ähnlichen Polaritäten starke intermolekulare Wechselwirkungen auf. Ein damit verbundener Einfluß auf die Schwingungsstruktur führt zu etwas veränderten Erregerfrequenzen. Hingegen dürfte die Wechselwirkung zwischen Glycin und ZnSe vergleichsweise gering sein. Zum einen liegt hierbei keine innige Vermischung wie in der KBr-Preßtechnik vor, zum anderen ist die Polarität des ZnSe gegenüber dem KBr deutlich niedriger. Damit sind die Unterschiede in den Glycin-Spektren und gleichzeitig auch die gute quantitative Übereinstimmung der beiden Anthracen-Spektren zu erklären.

Insgesamt zeigt der Vergleich, daß die spektrale Information der Spektren mit ZnSe derjenigen der Spektren mit KBr sehr ähnlich ist. Der für die ZnSe-Meßtechnik nicht festzustellende Christiansen-Effekt erweist sich als großer Vorteil. Aufgrund geringerer Matrix-Wechselwirkungen wäre es denkbar, daß die ZnSe-Meßtechnik an polaren Substanzen in der Regel IR-Spektren mit etwas höherer Auflösung liefert. In jedem Fall ist der Aufwand für die Erstellung eines Spektrums nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedeutend geringer.

Um größere Meßserien und unterschiedlichen Proben aufnehmen zu können, ohne zwischenzeitlich die einzelnen Probenträger im Spektrometer auszuwechseln, können mehrere Probenträger gleichzeitig in einer Probenwechselvorrichtung, beispielsweise einem üblichen Probenrad im Spektrometer angeordnet werden. Dabei ist es empfehlenswert, eine Trägerposition auf dem Probenrad zur Aufnahme eines Untergrundspektrums vorzusehen. Auf diese Weise kann automatisch eine ganze Meßserie unterschiedlicher Proben in einer festgelegten Reihenfolge aufgenommen werden, was zum Beispiel für eine schnelle Qualitätskontrolle von Stichproben, die beispielsweise einem Fertigungsprozeß entnommen sind, wünschenswert sein kann. Andererseits ist es durch geeignete Elektronik oder mechanische Vorrichtungen möglich, die jeweilige Probenradposition zu identifizieren und gezielt anzufahren, so daß ohne wesentlichen Zeitverlust in beliebiger Reihenfolge und beliebiger Häufigkeit Spektren der verschiedenen Proben aufgenommen oder wiederholt werden können.

45

Patentansprüche

1. Probenträger zum Aufbringen einer Probensubstanz für Transmissionsmessungen mit optischer Strahlung in einem Spektrometer, insbesondere einem Infrarot-Spektrometer, der zumindest teilweise aus einem Material aufgebaut ist, das in einem interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung transparent ist und einen Brechungsindex größer als 1 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger als Sammellinse mit einer konkaven Fläche (11) und einer konvexen Fläche (12) ausgebildet ist.
2. Probenträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger als Zylinderlinse ausgebildet ist.
3. Probenträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger als um die optische Achse rotationssymmetrische Linse ausgebildet ist.
4. Probenträger nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger Teil einer FTIR-Spektrometeranordnung ist.
5. Probenträger nach einem der vorhergehenden

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger aus lösungsmittelresistenten Materialen aufgebaut ist.

6. Probenträger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger zumindest teilweise, aus ZnSe aufgebaut ist.
7. Probenträger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die konkave Fläche (11) und die konvexe Fläche (12) poliert sind.
8. Probenträger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die konkave Fläche (11) eine Rauigkeit von etwa einer Größenordnung unterhalb der Wellenlänge der optischen Strahlung aufweist.
9. Probenträger nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die konvexe Fläche (12) in eine konische Fläche (13) übergeht.
10. Probenträger nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die konvexe Fläche (12) in eine ebene Fläche (14), insbesondere eine Zylinderdeckfläche übergeht.
11. Verfahren zur Aufnahme eines Absorptionspektrums von einer pulverförmigen und/oder in einer Flüssigkeit gelösten oder suspendierten Probensubstanz durch Transmissionsmessung mit optischer Strahlung in einem Spektrometer mit einem optischen Detektor, insbesondere einem Infrarotspektrometer, bei welchem Verfahren die Probensubstanz vor der Messung auf eine Oberfläche eines im interessierenden Wellenlängenbereich der optischen Strahlung zumindest teilweise transparenten Probenträgers aufgebracht und der Probenträger sodann derart in den Strahlengang des Spektrometers eingeführt wird, daß die Probensubstanz tragende Oberfläche des Probenträgers im wesentlichen senkrecht zum Strahlengang und dem Detektor abgewandt positioniert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Probensubstanz auf die konkave Fläche (11) eines Probenträgers nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufgebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahlengang des Spektrometers zumindest abschnittsweise vertikal von oben nach unten verläuft, und daß der Probenträger zur Messung mit nach oben gerichteter konkaver Fläche (11) in einen vertikalen Abschnitt des Strahlenganges eingeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Probensubstanz in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit vor Einführen des Probenträgers in den Strahlengang vollständig verdampft oder verdunstet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Probensubstanz in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit vor Einführen des Probenträgers in den Strahlengang nur teilweise verdampft oder verdunstet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Brechungsindex der Flüssigkeit dem Brechungsindex der Probe nach Art eines Immersionssystems angepaßt ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit ein niedrig siedendes, leicht verdunstendes Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohol, Aceton etc. ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein erstes
Absorptionsspektrum mit dem Probenträger ohne
Probensubstanz, sodann ein zweites Absorptions-
spektrum mit auf dem Probenträger aufgebrachter
Probensubstanz aufgenommen und anschließend in
einem Auswertungsschritt die Differenz von er-
stem und zweitem Absorptionsspektrum gebildet
wird. 5

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Probenträ-
ger gleichzeitig in einer Probenwechselvorrich-
tung, insbesondere einem Probenrad, im Spektro-
meter angeordnet und mehrere Absorptionsspek-
tren von verschiedenen Probenträgern mit oder 15
ohne Probensubstanz ohne zwischenzeitliches Aus-
wechseln von Probenträgern aufgenommen wer-
den.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

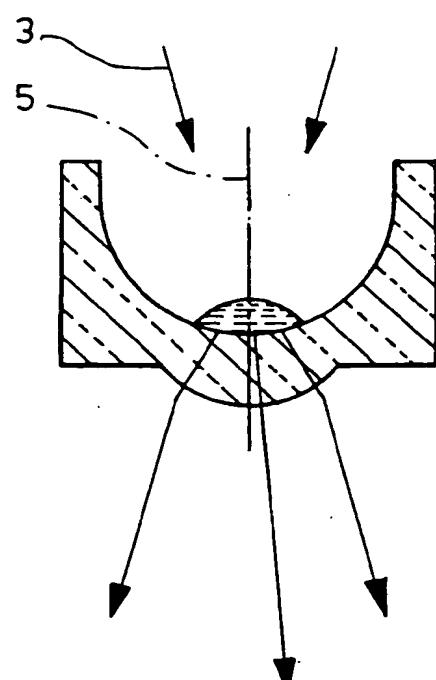
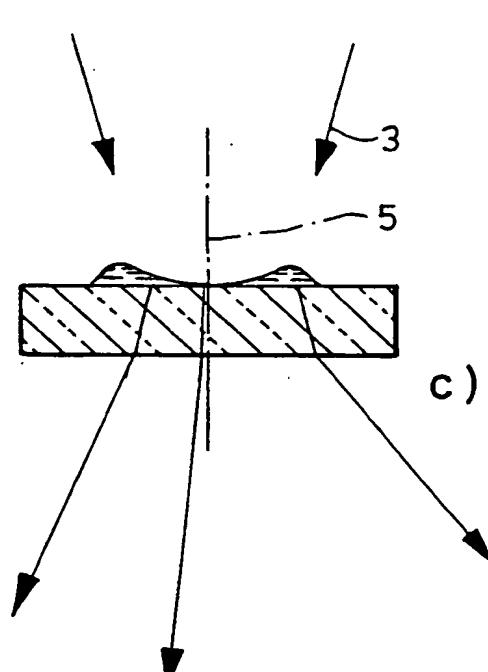
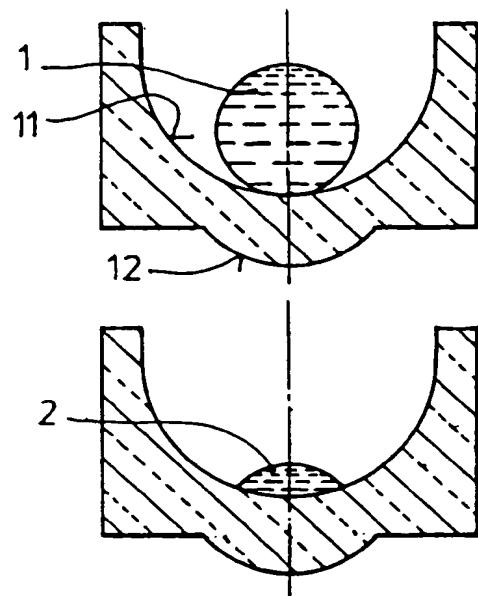
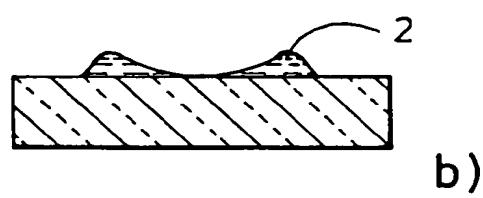
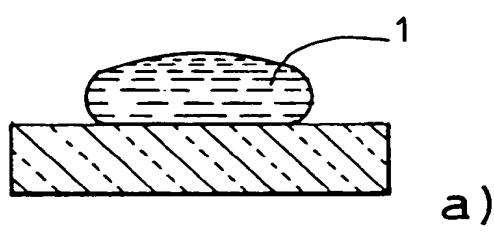
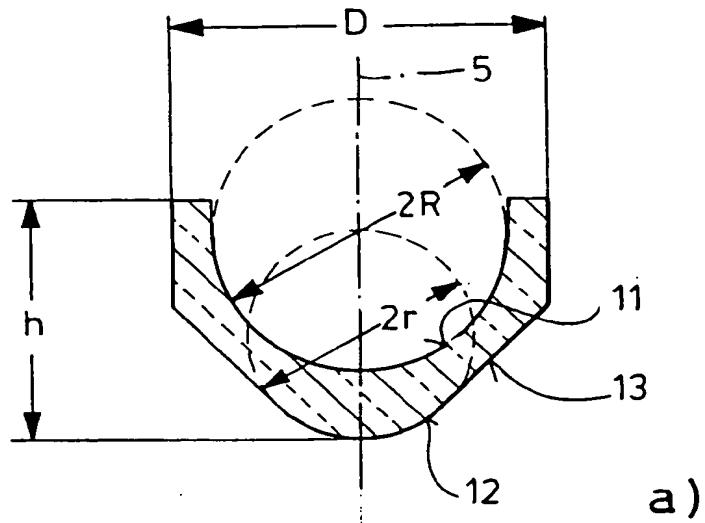
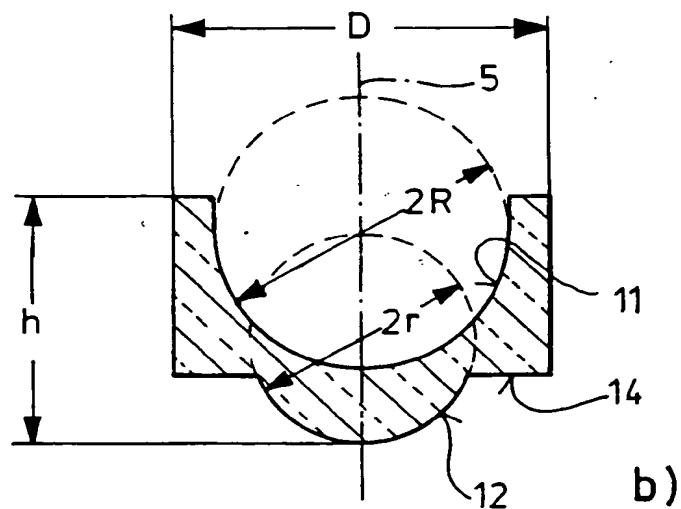


Fig. 1



a)



b)

Fig. 2

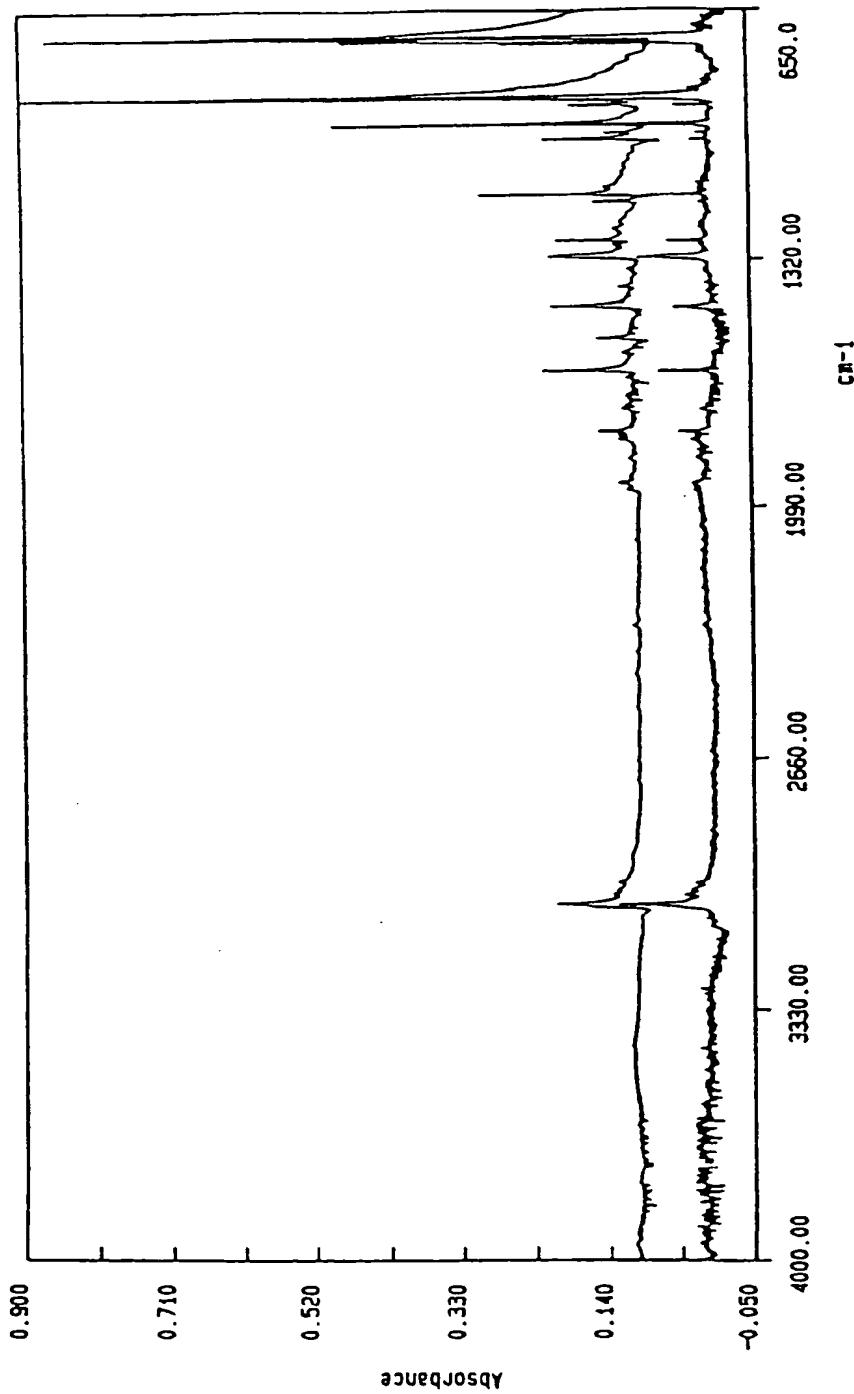


Fig. 3

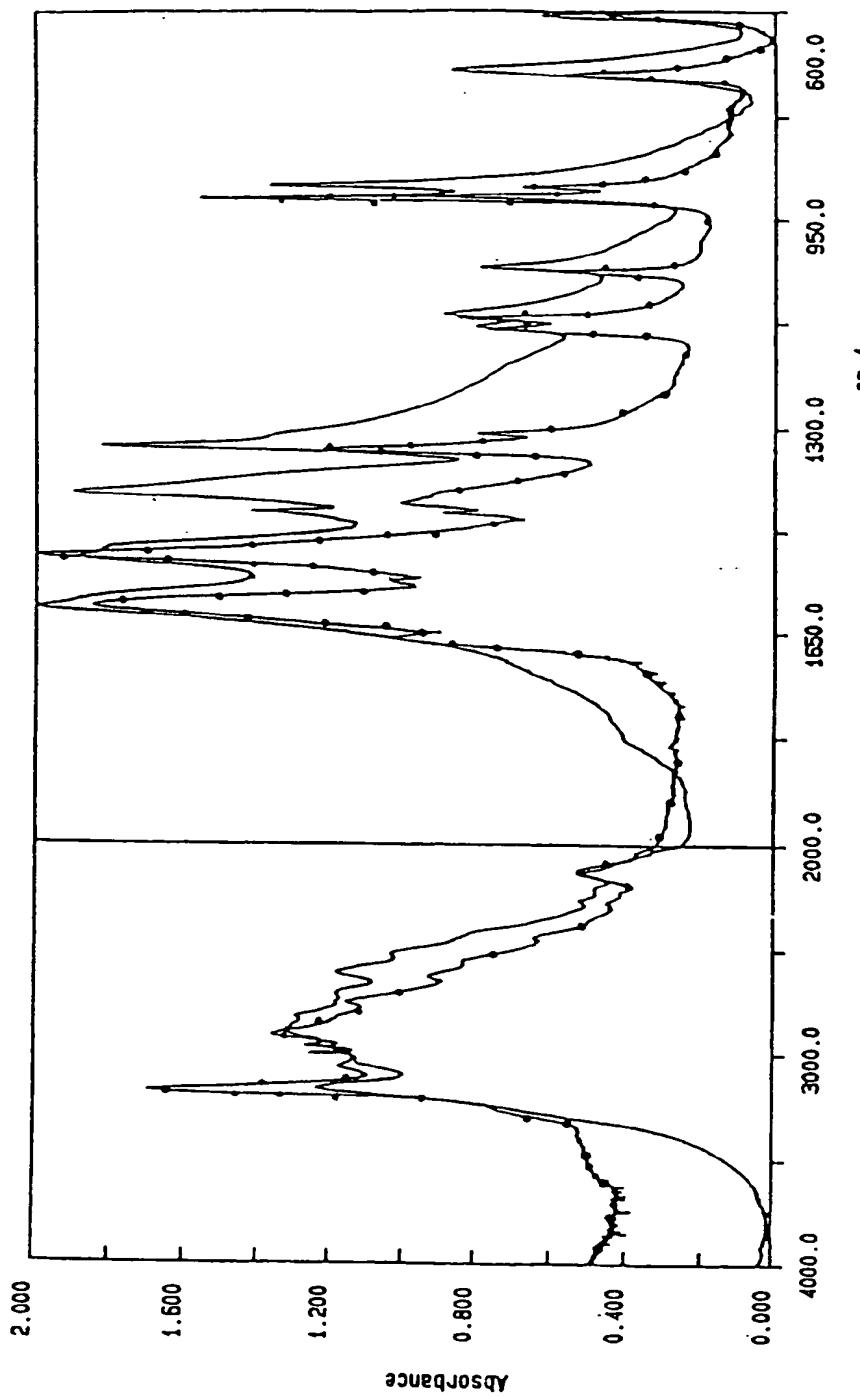


Fig. 4